控制透氣性包裝袋內大氣成分對新鮮水果蔬菜保鮮技術之研究[1]

林　學　正[2]

摘　　要

利用可透氣性膜包裝蔬菜、水果，已被廣泛應用。然對於包裝袋內大氣成分之控制，尙鮮有作基礎研究者。本實驗利用奧氏氣體分析器，依卡爾等氏之濃度遞增法測定透氣膜之透氣率，再以袋內果實重量，袋之厚度及面積等介值與蔬果在不同濃度下之呼吸率圖解來預估包裝袋內大氣成分濃度變化。並實際以香蕉、蕃茄包裝行短期之貯藏試驗，測定袋內外氣體交換情形，與預估值做比較。結果顯示，利用此法作爲包裝需求之基礎，似有助於蔬果之包裝貯藏。

前　　言

果實與蔬菜的貯運與販賣壽命，受其周圍大氣中所含的氧與二氧化碳濃度影響甚大。美國 Platenius 氏[(1)] 研究有關氧氣濃度對多種蔬菜呼吸率之影響時，指出蔬菜果實在有氧呼吸臨界點（Extinction point of anerobic respiration）以上時，降低大氣中之氧氣濃度，可減少蔬菜之呼吸率，並能延長貯運壽命，然氧氣濃度降至發生無氧呼吸時，蔬菜則極易腐敗。其他學者在鮮果方面亦有相同之結論[(2,3,4)]。Burg氏夫婦[(5)] 指出氧爲催熟荷爾蒙乙烯合成之必要物質，且降低氧濃度可使蔬果體內酵素之接受位（Receptor site）因缺氧而成還原態，不能與乙烯結合，但如有二氧化碳存在時，可與乙烯競爭酵素之接受位而成競爭效應（Competitive effect）。如此，使乙烯不能生成或參與酵素反應而達到抑制蔬果之後熟與延長其貯運壽命。此亦是人工大氣貯藏（Controlled atmosphere storage 簡稱 CA 貯藏）的基本原理。目前商業上已應用此法來貯藏蘋果、桃、梨等。美、日蘋果貯藏在２～３％之氧與 ２～５％之二氧化碳中，使得秋收之蘋果可以週年供應[(6)]。蔬菜以人工大氣貯藏效果較不顯著，現正積極研究中。菲人 Pantastigo 氏[(7)] 將蕃茄置於含氧及二氧化碳各 ５％之大氣中，可延遲七十天後始轉色（Turning）。Eaves 與 Lockhort 二氏[(8)] 認爲在５％二氧化碳與３％氧之大氣中，可使綠熟（Green mature）蕃茄放至十二星期之久。

一般人工大氣貯藏皆在一密閉之貯藏庫內，其內部大氣成分常因果實呼吸作用而使氧氣濃度過低，故需時時加以校正，其設備甚爲昂貴，又無法使用於販賣期（Market shelf period）。因之，利用包裝材料控制袋內大氣成分之方法仍被加以研究。Gerhardt 氏[(9,10)] 以PE膜密封貯運梨、蘋果及櫻桃，發現數種梨之品種可較對照者延長４～８星期之久，若將塑膠袋打洞，則效果較差，但較爲安全。氏又指出櫻桃在密封袋內二氧化碳可達6～9％，與在人工大氣貯藏之推薦濃度頗接近。Schomer 及 Olsen 二氏[(11)] 研究櫻桃，亦得同樣之效果。Gerhardt 氏[(10)] 及 Hardenburg 氏[(12)] 指出蘋果以PE膜密封貯藏，是因其不但可保持較高濕度，且可得到有如CA貯藏之效益。Eaves 氏[(13)] 以石灰（Lime）和氯化鈣（Calcium chloride）置於 PE 袋內及袋上打洞來貯藏蘋果，認爲可以調節袋內 CO_2 之濃度及濕度，並可減少病害。Hardenburg 氏[(14)] 以此法用於貯藏蘋果，指出在一以 PE 膜襯底之果箱內置一磅之石灰時，可使袋內 CO_2 降至１％左右，而使蘋果較爲堅實而無汚斑（Scald）

本研究承中正科學技術研究講座基金會補助研究費，謹此申謝。

1,試驗報告農試字第六四〇號。

2.臺灣省農業試驗所技正。

之生理病。Hansen 氏[15] 於 PE 膜襯裡之梨箱內置石灰，而使箱內 CO_2 濃度在 1.6～2.8%之間，減少褐心病（Brown core）之損失。Uota 氏[16]指出以 PE 袋包裝葡萄，效果很好。Ginsburg 氏[17]用亞硫酸鹽（Meta bisulphite）置於 PE 袋內，可使葡萄在 31°C 中延長 5～8 星期。Parsons 氏[18] 以 PE 膜包裝萵苣（Lettuce），效果甚佳，並推薦美軍使用。Apeland 氏[19] 以 0.03mm 厚之 PE 袋包裝胡瓜（Cucumber），指出在 51°F 下可貯藏 4～5 星期之久。以上學者均指出利用透氣性材料包裝蔬果，可以保持其品質，與延長貯運壽命，然而對於包裝材料透氣性之測定，與控制袋內大氣成分之基本技術之研究，因受儀器與材料之限制，尚不多見。近年來，由於包裝材料質地較爲均勻，以及儀器之進步，包裝膜之透氣性已能可靠算出[20,21]。本文旨在利用透氣性膜之透氣能力，包裝袋之面積與袋內果蔬之呼吸率，達到控制袋內大氣成分，以延長蔬果貯運之壽命。

理論假設

一般蔬果，在定溫、無病、無傷、有氧呼吸情況下，其呼吸作用與其周圍氧氣濃度成正比。即：

$Vo_2^c = f\ (C)$ ……………… (1)

Vo_2^c＝呼吸率×蔬果重量＝氧氣消耗量

C＝氧氣濃度（%）

又由 Fick's Law 知氣體對透氣膜之滲透量與其滲透率，膜面積和兩面之壓力差成正比，與其厚度成反比。即：

$Vo_2^d = (Po_2)\ (A)\ (X^{-1})\ (P_1 - P)$ ………………… (2)

Vo_2^d＝氧氣滲透入袋量（cc/bag - day）

Po_2＝包裝膜對氧氣之滲透率（O_2 cc mil/m^2 day atm）

A＝包裝膜面積（cm^2）

X＝包裝膜厚度（mil），1 mil＝$\frac{1}{1000}$ inch

P_1＝袋外氧氣分壓（atm）

P＝袋內氧氣分壓（atm）

因包裝膜爲可透氣性，袋內氣壓約爲一大氣壓，故氣體之分壓可以其濃度表示。即：

$(P_1 - P) = (C_1 - C)$

C_1＝袋外氧氣濃度（%）＝空氣中含氧量（21%）

C＝袋內氧氣濃度（%）

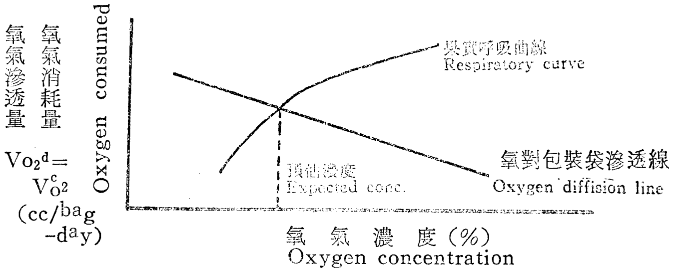
則公式(2)可改爲

$Vo_2^d = (Po_2)\ (A)\ (X^{-1})\ (21\% - C)$ ……………… (3)

當氣體滲透至穩定狀態（steady -state），袋內蔬果呼吸之氧氣消耗量即爲袋外氧氣之滲透進入量。即：

$Vo_2^c = Vo_2^d$

但包裝膜之介值 Po_2, Pco_2, A, X 等爲已知，故由實驗製圖（如圖一）可求得式(1)與式(3)聯立方程式之兩線交點，此點之氧氣濃度即爲袋內氧氣之預估濃度。若改變包裝膜之介值，則吾人可預估包裝袋內之氧氣濃度。



圖一、圖解透氣袋內氧氣濃度預估值示意圖

Fig. 1. Schematic diagram of graphical solution for expected steady-state concentration of oxygen in permeable film bag.

又在有氧呼吸下，蔬果之吸呼係

數 (Respiratory quotient) 近於1，即氧氣消耗量(Vo^c_2) 等於二氧化碳放出量 (Vco_2^e)。同理，由 Fick's Law 可得：

$Vo_2^c = Vco_2^e =$ (Pco_2) (A) (X^{-1}) ($C_1' - C'$) ……………………… (4)

$V^e co_2$＝蔬果二氧化碳放出量＝二氧化碳滲透出袋量

Pco_2＝包裝膜對二氧化碳之滲透率 (cc) (mil) / (m^2) (day) (atm)

C_1'＝袋內二氧化碳濃度(%)

C'＝袋外二氧化碳濃度＝空氣中二氧化碳含量（0.03%≒0%），故由式（4）可得袋內二氧化碳之預估濃度

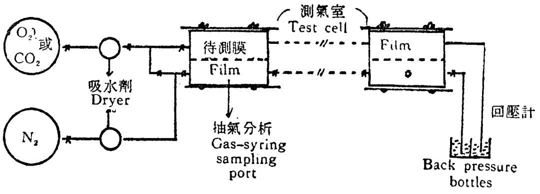
$$C'_1 = \frac{(Vo_2^c)\quad(X)}{(Pco_2)\quad(A)} \cdots\cdots\cdots\cdots (5)$$

材料與方法

一、包裝膜對大氣成分氣體滲透率之測定：

(一) 供試材料：(1) 低密度 PE (Polyethylene) 膜厚 0.03mm (1.2mil) 與 0.05mm (2mil) (臺聚公司出品) (2) Hi-pack (保鮮美) V-type (蔬菜用) 0.02mm (0.8mil) (千宜公司經銷) (3) PP (Polypropylene) 膜厚 0.05mm (2mil) (臺塑公司出品) (4) Cellophane (玻璃紙) 0.025mm (1mil) (市面售)．

(二) 測定方法：依 Karel 等氏之 Concentration-increase method 稍加修改測定 (21)。每一測氣室由兩個直徑 10cm、高 2cm 之圓盤，兩邊各 0.5cm 之通氣口組成。待測膜與中空橡皮墊置於兩圓盤中間，上下壓以圓板，由螺絲旋緊，形成不漏氣之上下二氣室。下氣室開一自封之橡皮抽小孔，以供抽氣分析用，其裝置如圖二，氮氣經 $CaCl_2$ 乾燥後，通入測氣室內，一直到其內無待測氣體為止，約需 2～3hr.。再將測氣室室內壓力調至 1 atm 而後以錶壓 44 lb/in^2 及 2 l/hr.流量，將待測氣體由上氣室流入。定時由下氣室抽氣孔以 Orzat 氣體分析器抽氣 100cc，分析計算滲透率。



圖二、測定透氣性膜對氧與二氧化碳滲透率裝置簡圖

Fig. 2. Schematic diagram of gas permeability analysis apparatus.

二、控制蔬果袋內大氣成分濃度試驗：

本試驗共分二步驟，第一步測定香蕉、蕃茄在不同氧氣濃度下之呼吸率、呼吸係數 (R. Q.)。第二步測定袋內之實際大氣成分濃度，與理論推出之預估值作一比較，以證明假設之可行性。

香蕉於民國六十一年十一月三日採自臺中區竹山鎮，時為八分熟；蕃茄於六十二年二月二十八日採自員林地區，時為 Turning stage (即尾端點紅)，二者於採收前一星期以 TBZ (Thiabendazole) 1000ppm 噴射果實，採收後24小時內小心運抵實驗室內。依其大小分級，而後平均分配於每一樣品內。果實樣品處理如下：

(一) 呼吸率測定：將香蕉果手每二十只為一樣品，約 2.5公斤，蕃茄每十二只為一樣品，重約 2公斤，各置於九公升裝之玻璃缸內，以人工配製之不同濃度氧氣經一壓力計 (Manometer) 通入缸內，利用毛細管之直徑大小控制流量在每小時15公升左右，在24小時後測定呼吸率。不同氧氣濃

度，依蔣氏[22]方法配製，氧氣以 Beckman E2 型氧氣分析儀測定；二氧化碳用 Claypool[23] 法以光電比色計測定，再以二者求出 R. Q. (Respiration quotient)，氧氣濃度爲1%，2%，4%，6%，12%，14%與21%等七級，重複二次。

(二) 袋內大氣成分濃度測定：透氣性包裝袋爲聚乙烯（PE）製品，厚度爲 1.2mil (≒0.03 mm)，香蕉果袋大小分30cm×54cm及 25cm×36cm 兩種，前者可裝果約2.5公斤，後者約 0.5公斤。蕃茄果袋大小僅30cm×54cm一種，可裝果實約十只，約1.5公斤。果袋兩端以電熱密封。因無法由果袋內直接測定呼吸率，以 Orzat 氣體分析器，由袋內抽取 100cc 大氣，分析其氧與二氧化碳之含量[24]。每處理重複四次。

以上試驗皆在 20°C 之恆溫室內進行，以免影響試驗之準確性。

結果與討論

1.包裝膜對大氣成分氣體滲透率之測定：

不同包裝材料對氧與二氧化碳之滲透力如表一，透氣能力以低密度之 PE 膜與 Hi-Pack 爲最强，以 Cellophane 最低，Hi-Pack 對氧之滲透能力與 PE 膜相近，但對二氧化碳之滲透力則較 PE 膜爲强。Cellophane 透氣力甚小，對於短期間之販賣似可使用，但不宜用於長期貯運，否則，會引起低氧、高二氧化碳之害。供試材料對二氧化碳之滲透能力皆較氧氣爲强，但二氧化碳分子遠較氧氣爲大，故可知皆屬選擇性之透氣性膜。滲透率之變異係數 (Coefficient of variation) 約在10～20%之間，此可能非測定方法之誤差，而是透氣材料在製造上無法完全勻稱所致。Tylor 氏等[20]指出此種材料之誤差均在 5～10% 之間。此外以 Orzat 氣體分析器測定，較以 Gaschromatography 準確度差。

表一：不同透氣性膜對O_2與CO_2之滲透率

Table 1. Comparison of oxygen and carbon dioxide permeability of several packaging films.

供試材料 Tested materials	滲透率 Permeability (cc mil/m² day atm) O_2	C. V (%)	CO_2	C. V. (%)	滲透時間 Diffusion time
L.D. PE film (1.2mil)	9,000	16.1	35,000	14.5	25min.
Hi-Pack (0.8mil)	11,720	20.1	57,300	17.3	25min.
Polypropylene (2mil)	4,019	15.8	11,210	12.6	40min.
Cellophane (1mil)	10	14.3	28	17.5	50hr.

註一：以上各值爲10重複之平均值。

註二：$1mil = \frac{1}{1000}$ 吋

2.控制蔬果袋內大氣成分濃度試驗：

(一) 試驗一：不同氧氣濃度對香蕉、蕃茄呼吸率之影響。香蕉爲 Climacteric fruit，八分熟時處在 Preclimacteric stage 呼吸率較其後熟者爲低。由表二、及圖三得知，在不同氧濃度下，其呼吸率曲線依氧濃度降低而下降，約在3.5% O_2 時急驟上升，故知此點即爲有氧呼吸之極限，此與 Quazi 等氏[25]用 Gros Michol 香蕉研究結果相似。蕃茄在青熟期 (Turning stage) 之呼吸率並

未較完熟者爲低，此因其在青熟時，內部已成熟，只是外皮葉綠素未退去而已。蕃茄在本試驗中，其 Reflecting point 約在 3 %之氧處。氧濃度低於 3 %時，其呼吸率急驟上升，R. Q. 遠大於 1 ，故知蕃茄之有氧呼吸臨界點爲 3 %之氧處（見表二、與圖三）。

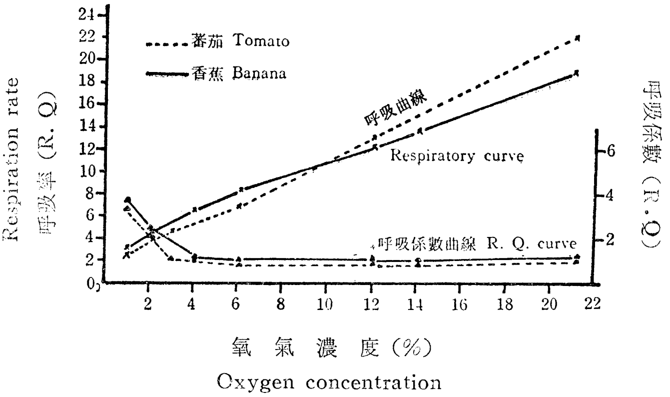
表二、不同氧氣濃度對香蕉、蕃茄呼吸率與呼吸係數之影響

Table 2. Effect of oxygen concentration on respiration rate and respiratory quotient of banana and tomato fruit.

氧氣濃度 Oxygen conc.	香蕉 Banana			蕃茄 Tomato		
	呼吸率 Respiration rate		R. Q.	呼吸率 Respiration rate		R. Q.
	O_2cc/kg-hr	CO_2cc/kg-hr		O_2cc/kg-hr	CO_2cc/kg-hr	
1%	2.63	9.47	3.60	2.51	8.31	3.30
2%	4.34	9.98	2.30	3.87	8.52	2.20
3%	—	—	—	5.22	6.01	1.15
4%	6.30	6.94	1.10	—	—	—
6%	8.10	7.93	0.98	6.71	6.85	1.02
12%	12.13	14.00	1.16	13.08	14.13	1.08
14%	13.75	14.03	1.02	—	—	—
21%	19.10	23.05	1.21	22.06	25.6	1.16

註一：以上各值爲兩重複之平均值。

註二：呼吸率測定在裝置後24小時進行。



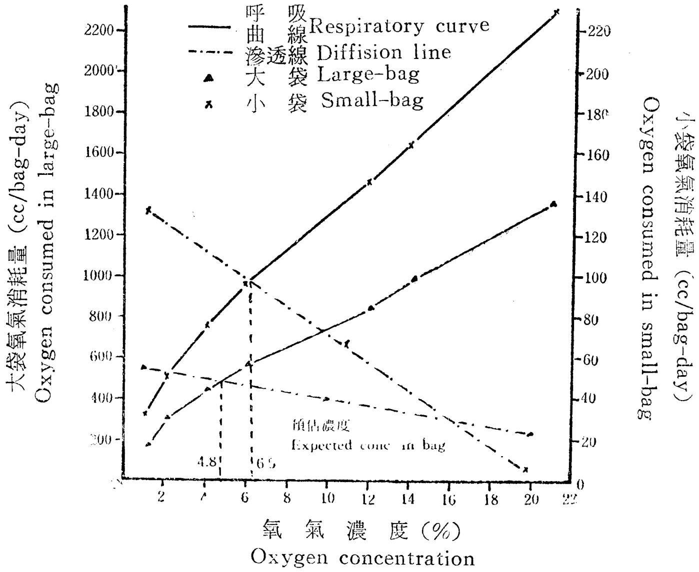
圖三、不同氧氣濃度對香蕉、蕃茄呼吸率與呼吸係數之影響

Fig. 3. Effect of oxygen concentration on respiration rate and respiratory quotient of banana and tomato.

（二）試驗二：包裝袋內實際大氣成分濃度與預估值之比較。由測定包裝膜對大氣成分氣體滲透率中得知，低密度、厚度爲 1.2mil 之 PE 膜對 O_2 之滲透率爲 $Po_2=9,000$ (cc) (mil) /(m^2) (day) (atm) 對 CO_2 之滲透率爲 $Pco_2=35,000$ (cc) (mil) / (m^2) (day) (atm) 今將香蕉

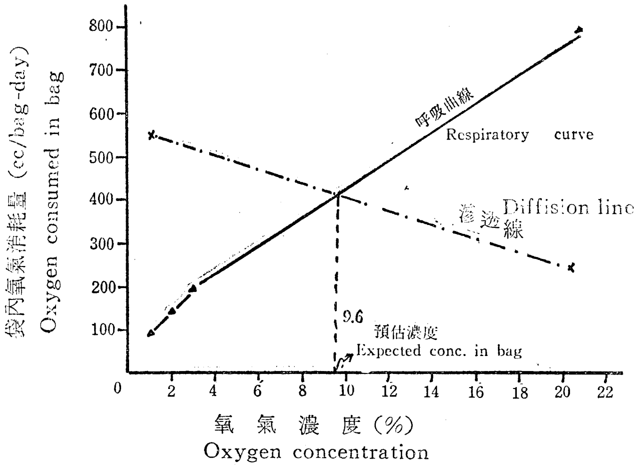
大袋面積 $A=2\times0.3\times0.54=0.324m^2$，$X=1.2mil$，$Po_2=9{,}000$，$Pco_2=35{,}000$，$W=3kg$ 等値及 $C=1\%$ 和 20% 兩任選値代入假設式（3）中，求出氧氣滲透（擴散）入袋線，並以表一中各氧氣濃度下之果實呼吸率，代入假設式（1）中，求出袋內氧氣消耗呼吸曲線，就兩線之交點求出袋內氧氣濃度預估値爲 4.8%（見圖四），再將此値代入假設式（3），得知袋內香蕉對氧之消耗量爲 47.24cc/bag-day，後將上値代入假設式（5），得知袋內二氧化碳之濃度 $C_1'=\frac{47.24\times1.2}{35000\times0.324}=4.65\%$。

同理可求香蕉小袋內之氧氣袋濃度預估値爲 6.5%，二氧化碳濃度預估値爲 3.73%（見圖四）。蕃茄內之氧氣濃度預估値爲9.6%，二氧化碳濃度預估値爲2.9%（見圖五）。



圖四、香蕉袋內預値氧氣濃度圖解圖

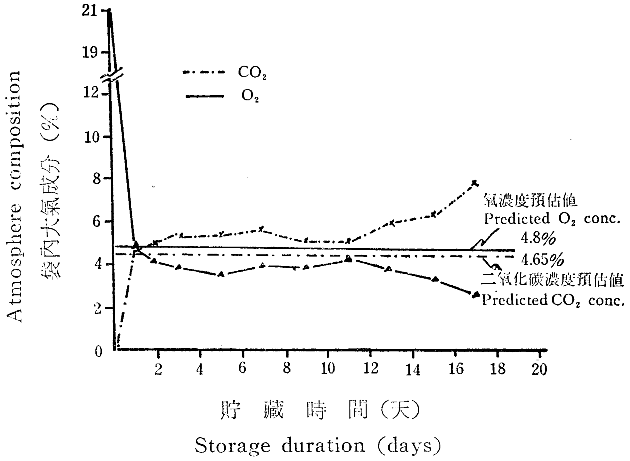
Fig. 4. Graphical solution for expected steady-state concentration of oxygen in two size polyethylene film bags containing bananas.



圖五、圖解蕃茄袋內氧氣濃度預估值

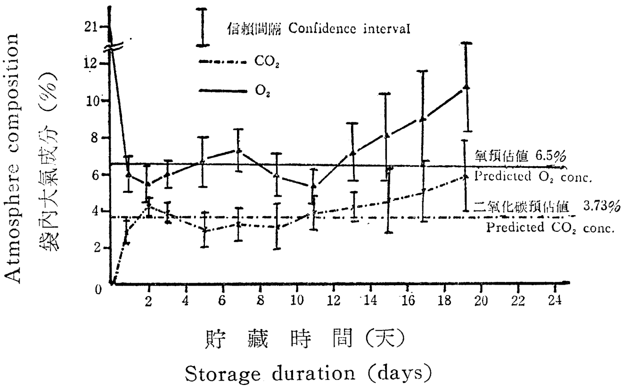
Fig. 5. Graphical solution for expected steady-state concentration of oxygen in polyethylene film bag containing tomatoes.

香蕉、蕃茄裝袋後，逐日抽取袋內大氣成分分析，由圖六、七、八中得知，袋內之大氣成分濃度約在二至三天後趨於穩定狀態（Steady-state），此後，袋內成分濃度與假設求出預估值大致能相符合，由於 PE 袋之原料無法均一，其對氧與二氧化碳之滲透量亦無法一致，故所得之結果並不十分一致。香蕉大袋裝果試驗中，二氧化碳濃度反較氧濃度爲高，與由假設公式求出之預估值微有差異，此可能是大袋裝果較多，其袋內果實呼吸量大，放出二氧化碳較多，故袋內二氧化碳濃度較氧之濃度爲高（見圖六）。香蕉小袋裝果試驗中，因袋內裝果較少，每公斤果實所得之滲透面積較大袋者爲多，氧之滲透入袋量較多，且二氧化碳之滲透率較氧大，故袋內呈高氧，低二氧化碳之現象（見圖七）。由上得知，袋內之大氣成分濃度慨可由吾人依包裝袋之大小來調節，但 PE 膜對二氧化碳之滲透率遠較氧約大四倍，又袋內蔬果之呼吸率較高時，易造成袋內氧氣濃度過低與二氧化碳濃度太高之現象。故欲使袋內二氧化碳含量降低時，需滲透面積增大，此在包裝上甚不經濟，有待日後在選擇包裝材料方面做進一步研究。



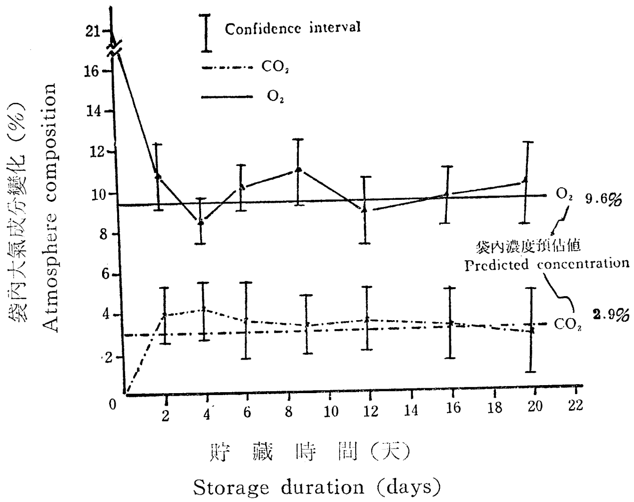
圖六、香蕉大型包裝袋內實際大氣成分濃度與預估濃度之比較

Fig. 6. Comparison of predicted and observed concentration of oxygen and carbon dioxide in large-size PE bags containing bananas.



圖七、香蕉小型包裝袋內實際大氣成分濃度與預估濃度之比較

Fig. 7. Comparison of predicted and observed concentrations of oxygen and carbon dioxide in small-size PE bags containing bananas.



圖八：蕃茄袋內實際大氣成分濃度與預估濃度之比較

Fig. 8. Comparison of predicted and observed concentrations of oxygen and carbon dioxide in PE bags containing tomatoes.

參 考 文 獻

1. Platenius, H., (1945) Effect of oxygen concentration on the respiration of some vegetables. Plant Physiol. 18; 671.
2. Kidd, F., and West, C., (1945) Respiratory activity and duration of life of apples. Plant Physiol. 20; 467.
3. Miller, E. V., (1946) Physiology of citrus fruits in storage I. Botanical Review 24 : 43.
4. Biale, J. B., (1960) Postharvest biochemistry of tropical and subtropical fruit. Advance in Food Reseach 10 : 293.
5. Brug, S. P. And Ellen A. Burg, (1962) Role of ethylene in fruit ripening. Plant Physiol. 37 : 179
6. Dalrymple, D. G., (1967) The development of controlled atmosphere storage of fruit. USDA MUS 107 56pp.
7. Pantastigo E. B. at. al., (1970) Regulation of fruit ripening : I. Refrigerated controlled atmosphere storage. The Phillppine Agriculturist 54 : 120-134.
8. Eaves, C. A. and Lockhort C. L. (1961) Storage of tomatoes in artifical atmospheres using the calcium hydroxide absorption method.
J. Hort. Sci. 36; 85-92.
9. Gerhardt, F. (1955) Use of film box liners to extend storage life of pears and apples. U. S. Dept. Agr. Cir. 965.
10. Gerhardt, F. et. al. (1956) Sealed film lug liners for packing Bing cherries.
U. S. Dept. Agri AMS Rept. 121, 8pp.
11. Schomer, H. A., and Olsen, K. L. (1964) Storage of sweet cherries in controlled

atmospheres. U. S. Dept. Agr., AMS Rept. 529.

12. Hardenburg, R. E., and Anderson, R. E. (1961) Polyethylene box liner for storage of Golden Delicious apples. U. S. Dept ktg. Res. Rept. 461, 36pp.
13. Eaves, C. A. (1960) A modified-atmosphere system for packages of stored fruit. Jour. Hort. Sci. 35 (2) : 110-117.
14. Hardenburg, R. E. (1963) Controlling carbon dioxide concentrations within sealed polyethylene-lined boxes of apples, oranges, and lettuce with hydrated lime inserts. Amer. Soc. Hort. Sci. Proc. 82 : 83-91.
15. Hansen, E. (1962) CA Storage of apples and pears. Ann. Rpt. Oregon Hort. Soc. 54 : 64-67.
16. Uota, M. (1957) Evaluation of polyethylene film liners for packaging Emperor grapes for storage. Amer. Soc. Hort. Sci. Proc. 70 : 197-203.
17. Ginsburg, L. (1962) Long-term storage of grapes in South Africa. Decid. Fruit Grower 12 (10) : 295.
18. Parsons, C. S. (1959) Extending the storage life of cabbage, celery, lettuce, and tomato aboard a navy supply ship. U. S. Dept. Agr., Mktg. Res. Rept. 336.
19. Apeland, J. (1961) Factors affecting the keeping quality of cucumbers. Internatl. Inst. Refrig., Annexe 1961 (1) 45-58.
20. Taylor, A. A., M. Karel, and B. E. Proctor. (1960) Measurement of oxygen permeability. Modern Packaging33 (10) : 131.
21. M. Karel, P. Issenberg, L. Ronsivalli, and V. Jurin (1963) Application of gas chromatography to the measurement of gas permeability of packaging Materials. Food Technology 17 (3) : 91-94.
22. Chiang, M. N.(1966)Studies on the removal of ethylene from the controlled atmosphere storage of Banana. Coll. of Agri., Natl. Taiwan Univ. Special pub. 21.
23. Claypool. L. L. and K. M. Keefer (1942) A colorimetric method for carbon dioxide determination in respiratory studies. ASHS 40 : 177-189.
24. Treadwill, F. P. and W. T. Hall (1951) Analytical Chemistry. 9th Ed. John Willy & Sons, New York. pp. 680-700.
25. Quazi, M. H. and H. T. Freebairn. (1968) Critical oxygen level for the respiration of Musa sapientanum variety Gros Michel. Pakistan J. Sci. and Indust. Res. 11 (4) : 391-393.

STUDIES ON KEEPING QUALITY OF VEGETABLE AND FRUIT BY CONTROLLING ATMOSPHERE IN A PERMEABLE FILM PACKAGE[1]

by

Shue-cheng Lin[2]

Summary

Green mature banana and tomato were used to study their respiration rate as a function of oxygen concentration. Some permeable films were investigated their permeability to oxygen and carbon dioxide by Karel *et. al.* method. The oxygen and carbon dioxide concentration in the packaging sealed bag could be predicated by graphical solution in terms of fruit weight, respiration rate, and film parameters such as volume, thickness and permeability to oxygen and carbon dioxide. Some short-time storage experiments were also held to prove the predicated relations between time of storage and gas exchange under given packaging conditions. The results showed that it is useful in evaluation package requirements for fresh fruits and vegetables.

1. This research was financed in part by grant of Chung-cheng Scientific Technology Foundation. Series No. (Q) 640.

2. Senior Specialist, Dept. of Horticulture, Taiwan Agricultural Research Institute.